



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Rec'd PTO 24 JAN 2005 #2

REC'D 31 OCT 2003

V. PO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02016729.2

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE,
LA HAYE, LE

20/10/03

EPA/EPO/OEB Form

1014 - 02.91

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: **02016729.2**

Anmeldetag:
Date of filing: **26/07/02**
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Sika Technology AG
6340 Baar
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Polyalidine

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C07C251/08, C08G18/32

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten:
Contracting states designated at date of filing:
Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT/BG/BE/CH/CY/CZ/DE/DK/EE/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

SIKA AG
Zugerstr. 50
CH-6341 Baar
(Schweiz)

5

POLYALDIMINE

Technisches Gebiet und Stand der Technik

Die Erfindung betrifft neuartige Polyaldimine. Diese Polyaldimine sind geruchsfrei und sind erhältlich aus Polyaminen mit aliphatischen primären Aminogruppen, im Folgenden auch primäre aliphatische Polyamine genannt, und einem geruchsfreien Aldehyd. Durch die Hydrolyse der Polyaldimine bilden sich wieder die erwähnten Aldehyde und die erwähnten Polyamine.

15 Aldimine sind Substanzen einer an und für sich seit langem bekannten Stoffklasse, beschrieben beispielsweise bei R.W. Layer, Chem. Rev. 1963, 63, 489-510. Es ist bekannt, dass Aldimine bei Kontakt mit Wasser zu den entsprechenden Aldehyden und Aminen hydrolysieren können. In Abwesenheit von Wasser sind Aldimine äusserst stabile Verbindungen. Aufgrund dieser
20 Eigenart werden sie beispielsweise eingesetzt, um Amine oder Aldehyde zu binden, beziehungsweise zu schützen. So werden, wie beispielsweise in US 3,420,800 und US 3,567,692 beschrieben, Aldimine in der Polyurethanchemie eingesetzt, wo sie in Kombination mit Isocyanaten stabile lagerfähige Zusammensetzungen ergeben. In solchen Zusammensetzungen werden die
25 Aldimine auch als „latente Härter“ bezeichnet, da sie in Gegenwart von Wasser (z.B. in Form von Feuchtigkeit aus der Luft) Amine freisetzen, welche mit den Isocyanaten reagieren und so zu einer Vernetzung führen können.

Aldehyde sind im allgemeinen äusserst geruchsintensive Substanzen, was für Personen, welche nahen Kontakt zu solchen Aldehyden haben, unangenehm ist und Kopfschmerzen, Übelkeit oder andere gesundheitliche
30 Schwierigkeiten auslösen kann. Deshalb sind viele Aldehyde, beziehungsweise die davon abgeleiteten Aldimine, nur begrenzt einsetzbar, da stets auf eine

gute Belüftung geachtet werden muss oder das Tragen eines Atemschutzes erforderlich ist.

Um solche Restriktionen bei der Anwendung zu vermeiden, besteht ein grosses Bedürfnis nach Polyaldiminen, welche geruchsfrei sind, und welche
5 bei ihrer Hydrolyse ebenfalls geruchsfreie Aldehyde freisetzen.

Dem Fachmann ist klar, dass der Begriff „geruchsfrei“ schwierig zu definieren ist. Er soll hier und im gesamten Dokument als „von menschlichen Individuen mit dem Geruchssinn nicht oder nur geringfügig wahrnehmbar (riechbar)“ zu verstehen sein.

10 Es gab bisher verschiedene Versuche, den Geruch von Polyaldimin
bzw. der bei deren Hydrolyse freigesetzten Aldehyde zu reduzieren.

US 6,136,942 beschreibt einkomponentige Polyurethane, die 3-Phenyl-
oxy-benzaldehyde aliphatischer Polyamine und ähnliche Verbindungen
15 enthalten, und die geruchsarm aushärten sollen. Der Geruch der beim Einsatz
dieser Härter freigesetzten aromatischen Aldehyde ist jedoch deutlich
wahrnehmbar und für viele Applikationen nicht tolerierbar.

US 4,469,831 beschreibt die Anwendung von 2,2-Dimethyl-3-
(isobutyroxy)-propanaldimin aliphatischer Polyamine als Härter für
einkomponentige Polyurethane. Es werden Zusammensetzungen mit
20 angeblich wenig Geruch erhalten. Der beim Einsatz der beschriebenen
Polyaldimine freigesetzte Aldehyd verursacht jedoch einen lange anhaltenden,
stechenden Geruch, welcher für viele Anwendungen nicht tolerierbar ist.

US 4,853,454 beschreibt unter anderem eine einkomponentige Poly-
urethanzusammensetzung, welche substituierte 2,2-Dimethylpropanaldimine
25 aliphatischer Polyamine enthält. Die bei der Hydrolyse der beschriebenen
Polyaldimine freigesetzten Aldehyde sollen aufgrund ihres hohen
Dampfdruckes zu angeblich sehr geruchsarmen Zusammensetzungen führen.
Beim Einsatz der beschriebenen Polyaldimine treten aber auch hier
unangenehme, über lange Zeit wahrnehmbare Gerüche auf, was diese
30 Substanzen für geruchssensible Anwendungen ebenfalls ungeeignet macht.

US 4,720,535 beschreibt feuchtigkeithärtende Polyurethanzusam-
mensetzungen, welche substituierte 2,2-Dimethylpropanaldimine aromatischer
Polyamine enthalten. Der Einsatz der beschriebenen Polyaldimine ist aufgrund

der verwendeten aromatischen Polyamine ungeeignet. Einerseits sind aromatische Polyamine im allgemeinen deutlich toxischer als aliphatische, und andererseits sind Polyaldimine aromatischer Polyamine deutlich weniger reaktiv als solche von aliphatischen Polyaminen, sowohl in Bezug auf die Hydrolyse der Aldimingruppen als meist auch in Bezug auf eine nachfolgende Reaktion mit gegenüber Aminen reaktiven Komponenten. Zudem ist bekannt, dass sich aromatische Polyamine unter Lichteinfluss verfärben. Weiterhin verursachen die meisten der hier beschriebenen Aldehyde ebenfalls einen deutlich wahrnehmbaren bis starken Geruch.

Es stehen bisher keine Polyaldimine aliphatischer Polyamine zur Verfügung, welche geruchsfrei sind und bei der Hydrolyse geruchsfreie Aldehyde freisetzen.

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, geruchsfreie Polyaldimine zur Verfügung zu stellen, deren Aldimingruppen bei Kontakt mit Wasser rasch hydrolysieren und die dabei freigesetzten Aldehyde keinen wahrnehmbaren Geruch verursachen. Sowohl die Polyaldimine als auch deren Hydrolyseprodukte sollen toxikologisch möglichst unbedenklich sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die vorher genannte Aufgabe durch Polyaldimine gemäss Anspruch 1 gelöst werden kann. Die erfindungsgemässen Polyaldimine sind aus mindestens einem Polyamin mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd gemäss der später spezifizierten Formel erhältlich.

Überraschend und für den Fachmann nicht naheliegend ist die Tatsache, dass solche Polyaldimine eine genügend hohe Reaktivität als Härter für Systeme mit gegenüber Aminen reaktiven Komponenten aufweisen. Der Fachmann würde erwarten, dass solche Polyaldimine aufgrund ihrer hydrophoben Struktur für das für die Hydrolyse der Aldimingruppen erforderliche Wasser schlecht zugänglich sind, und dass deren Hydrolyse deshalb nur langsam und unvollständig abläuft. Wider Erwarten hydrolysieren solche Polyaldimine bei Kontakt mit Feuchtigkeit jedoch schnell und vollständig. Ihre Reaktivität ist vergleichbar mit jener von wesentlich weniger

hydrophoben Polyaldiminen, wie sie beispielsweise in US 4,469,831 beschrieben sind.

Die Herstellung der für die Polyaldimine verwendeten Aldehyde verwendet leicht zugängliche, kostengünstige Rohstoffe und gelingt
5 überraschend einfach durch Veresterung von schwerflüchtigen Carbonsäuren, beispielsweise langkettigen Fettsäuren, mit 3-Hydroxypivalaldehyd. Überraschenderweise lässt sich dieser Reaktionsschritt lösemittelfrei durchführen. Die so erhaltenen Aldehyde sind bei Raumtemperatur je nach verwendeter Carbonsäure fest oder flüssig. Sie können anschliessend gut mit
10 Polyaminen zu den entsprechenden Polyaldiminen umgesetzt werden. Da der gesamte Herstellungsprozess lösemittelfrei durchgeführt werden kann, entfällt ein destillatives Entfernen von Lösemitteln, was einerseits den Herstellungsprozess vereinfacht, und andererseits vermeidet, dass allfällige Lösemittelrückstände im Polyaldimin einen störenden Geruch verursachen
15 können.

Schliesslich wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Polyaldimine geeignet sind für den Einsatz in feuchtigkeitsreaktiven Zusammensetzungen, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthalten. Diese Zusammensetzungen sind unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil.

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyaldimine, welche erhältlich sind aus mindestens einem Polyamin A mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd B. Diese Polyaldimine, wie auch die bei ihrer Hydrolyse entstehenden Aldehyde B, sind geruchsfrei. Weiterhin offenbart sind Verfahren zur Herstellung dieser Polyaldimine und Aldehyde B, sowie Verfahren zur Hydrolyse der Polyaldimine.

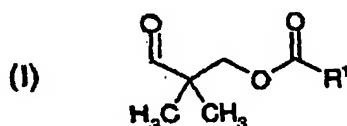
30 Schliesslich wird die Verwendung dieser Polyaldimine in Zusammensetzungen als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag beschrieben.

Die erfindungsgemässen Polyaldimine zeichnen sich dadurch aus, dass sie geruchsfrei sind, bei Kontakt mit Wasser rasch hydrolysieren,

während und nach ihrer Hydrolyse keinen wahrnehmbaren Geruch verursachen, sowie in Zusammensetzungen, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthalten, unter Ausschluss von Wasser lagerstabil sind.

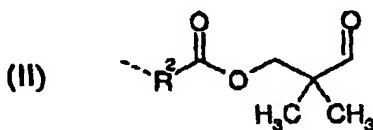
5 Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyaldimine, welche erhältlich sind aus mindestens einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd **B** mit der Formel (I):



- 10 wobei der Rest R^1 entweder für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 11 bis 30 C-Atomen, oder für einen Rest der Formel (II) oder (III) steht.

15



- In den Formeln (II) und/oder (III) stehen R^2 für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 16 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 C-Atomen, und R^3 für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen. Die gestrichelten Linien in den Formeln bezeichnen hierbei die Verbindungsstellen.
- Unter „Poly“ in „Polyaldimin“ oder „Polyamin“ werden Moleküle verstanden, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

Der Begriff „Polyamine mit aliphatischen primären Aminogruppen“ bezeichnet im vorliegenden Dokument stets Verbindungen, die formal zwei oder mehr NH_2 -Gruppen enthalten, die an einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest gebunden sind. Sie unterscheiden sich damit von den

5 aromatischen Aminen, in welchen die Aminogruppen direkt an einen aromatischen Rest gebunden sind, wie beispielsweise in Anilin oder 2-Aminopyridin.

Das Polyaldimin ist herstellbar aus mindestens einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd **B** durch eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser. Solche Kondensationsreaktionen sind bestens bekannt und beschrieben, beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. XI/2, Seite 73 ff. Der Aldehyd **B** wird hierbei in Bezug auf die primären Aminogruppen des Polyamins **A** stöchiometrisch oder in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt.

Üblicherweise werden solche Kondensationsreaktionen in Anwesenheit eines Lösemittels durchgeführt, mittels welchem das bei der Reaktion entstehende Wasser azeotrop entfernt wird. Zur Herstellung der erfindungsgemässen Polyaldimine wird jedoch ein Herstellverfahren ohne Verwendung von Lösemitteln bevorzugt, wobei das bei der Kondensation gebildete Wasser direkt mittels Vakuum aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Durch die lösemittelfreie Herstellung erübrigt sich ein Abdestillieren des Lösemittels nach erfolgter Herstellung, was den Herstellungsprozess vereinfacht. Zudem ist das Polyaldimin so frei von Lösemittelrückständen, welche allenfalls einen störenden Geruch verursachen könnten.

Als Polyamin A mit aliphatischen primären Aminogruppen zur Herstellung des Polyaldimins sind übliche Polyamine geeignet, wie sie beispielsweise in der Polyurethan- oder Epoxychemie verwendet werden. Als Beispiele seien die folgenden erwähnt: Aliphatische Polyamine wie Ethylen-diamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,6-

Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und Mischungen davon, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD),

5 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethyldiamin, cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder

10 IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan und Mischungen davon, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1-Cyclohexylamino-3-aminopropan, 2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin,

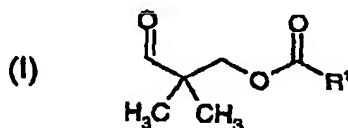
15 Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine® (hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten

20 Polyamine.

Bevorzugte Polyamine sind 1,6-Hexamethyldiamin, MPMD, DAMP, IPDA, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3-Xylyldiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methyl-

25 cyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 und Jeffamine® T-403, sowie insbesondere Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.

Für die Herstellung des Polyaldimins wird mindestens ein Aldehyd **B** eingesetzt mit der Formel (I):



- 5 In einer bevorzugten Herstellmethode des Aldehyds **B** wird 3-Hydroxypivalaldehyd, welches beispielsweise aus Formaldehyd (oder Paraformaldehyd) und Isobutyraldehyd, gegebenenfalls in situ, hergestellt werden kann, mit einer Carbonsäure zum entsprechenden Ester umgesetzt, nämlich entweder mit einer langkettigen Fettsäure $R^1\text{-COOH}$ zum
- 10 entsprechenden Fettsäureester von 3-Hydroxypivalaldehyd; und / oder mit einem Dicarbonsäuremonoalkylester $\text{HOOC-R}^2\text{-COOR}^3$ zum Aldehyd **B** mit dem Rest nach Formel (III); und / oder mit einer Dicarbonsäure $\text{HOOC-R}^2\text{-COOH}$ zum Aldehyd **B**, in diesem Falle ein Dialdehyd, mit dem Rest nach Formel (II). Die Formeln (II) und (III) und R^1 , R^2 und R^3 haben dabei die bereits
- 15 beschriebene Bedeutung. Diese Veresterung kann ohne die Verwendung von Lösemitteln nach bekannten Methoden erfolgen, beschrieben beispielsweise in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. VIII, Seiten 516 – 528.
- Üblicherweise werden solche Veresterungsreaktionen in Anwesenheit eines
- 20 Lösemittels durchgeführt, welches nach erfolgter Umsetzung beispielsweise mittels Destillation wieder entfernt wird, eventuell zusammen mit bei der Veresterung nicht umgesetztem überschüssigem Alkohol. Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung des Aldehyds **B** wird jedoch ganz ohne Lösemittel gearbeitet. Dabei wird 3-Hydroxypivalaldehyd ohne Verwendung
- 25 von Lösemitteln direkt mit der Carbonsäure oder dem Carbonsäuregemisch umgesetzt, wobei das bei der Veresterung gebildete Wasser im Vakuum entfernt wird. Da die für die Veresterung verwendeten Carbonsäuren nahezu geruchlos sind, verursachen Spuren davon in den Polyaldiminen ebenfalls keinen störenden Geruch. Deshalb und wegen der lösemittelfreien Herstellung
- 30 kann darauf verzichtet werden, die Aldehyde nach ihrer Herstellung mittels

aufwändigen Verfahren, wie beispielsweise durch Rektifikation oder Kristallisation, zu reinigen, was den Herstellungsprozess sehr vereinfacht. Selbstverständlich sind auch Veresterungsreaktionen unter Verwendung von Lösemitteln möglich; sie sind aber nicht bevorzugt, weil dadurch ein
5 nachfolgendes aufwändiges Abtrennen des Lösemittels erforderlich ist, beziehungsweise die Polyaldimine aufgrund von Lösemittelrückständen nicht geruchsfrei hergestellt werden können.

Im Fall der Verwendung von Dicarbonsäuren wird ein Gemisch aus
10 Aldehyden **B** mit den Resten nach Formel (II) und nach Formel (III) erhalten, wenn beispielsweise zuerst ein Teil der Carbonsäuregruppen mit 3-Hydroxypivalaldehyd verestert wird, und anschliessend die restlichen Carbonsäuregruppen mit einem Alkylalkohol (R^3-OH) verestert werden. Ein solches Gemisch kann zur Herstellung des Polyaldimins direkt
15 weiterverwendet werden.

Als geeignete Carbonsäuren zur Veresterung mit 3-Hydroxypivalaldehyd seien beispielsweise die folgenden erwähnt: Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Palmitoleinsäure,
20 Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, 3,6,9-Trioxaundecandisäure und ähnliche Derivate von Polyethylenglykol,
25 dehydrierte Ricinolsäuren, sowie Fettsäuren aus der technischen Verseifung von natürlichen Ölen und Fetten wie beispielsweise Rapsöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Ölbaumöl, Kokosnussöl, Ölpalmkernöl und Ölpalmöl.

Bevorzugt sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure,
30 Azelainsäure und Sebacinsäure und technische Gemische von Fettsäuren, welche diese Säuren enthalten.

Arten wird ein Gemisch oligomerer Polyaldimine mit einer gut handhabbaren Viskosität erhalten.

Als Polyaldimin können auch Mischungen verschiedener Polyaldimine verwendet werden, insbesondere auch Mischungen verschiedener Polyaldimine hergestellt mit Hilfe von verschiedenen Polyaminen A mit primären aliphatischen Aminogruppen, umgesetzt mit verschiedenen oder gleichen Aldehyden B, insbesondere auch Mischungen von Polyaldimin

5 hergestellt mit Hilfe von Polyaminen mit unterschiedlicher Anzahl primärer aliphatischer Aminogruppen, d.h. verschiedener Werte für n.

10 Die erfindungsgemässen Polyaldimine sind geruchsfrei. Die Polyaldimine sind unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil, allein oder auch in Kombination mit gegenüber Aminen reaktiven Komponenten, wie beispielsweise Isocyanaten. Bei Kontakt mit Wasser findet schnell eine Hydrolyse statt, bei welcher aliphatische Polyamine und Aldehyde freigesetzt

15 werden. Wasser kann hierbei im flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand mit dem Polyaldimin in Kontakt gebracht werden. So kann in einem solchen Hydrolyseverfahren beispielsweise Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit auf das Polyaldimin oder eine Polyaldimin enthaltende Zusammensetzung einwirken. Ein weiteres Beispiel einer solchen Kontaktierung ist das

20 Einmischen von Wasser oder einer Wasser enthaltenden Komponente oder einer Wasser freisetzenden Komponente.

Die Reaktion von gegenüber Aminen reaktiven Komponenten mit einem Polyaldimin, welches einer Hydrolyse unterzogen wird, muss dabei nicht notwendigerweise über die Stufe des Polyamins erfolgen. Selbstverständlich

25 sind auch Reaktionen mit Zwischenstufen der Hydrolyse des Polyaldimins zum Polyamin möglich. Beispielsweise ist es denkbar, dass das hydrolysierende Polyaldimin in der Form eines Halbaminals direkt mit den gegenüber Aminen reaktiven Komponenten reagiert.

30 Die erfindungsgemässen Polyaldimine finden unter anderem Verwendung als Quelle für Polyamine. Beispielsweise können solche Polyaldimine in Zusammensetzungen verwendet werden, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthalten, wie zum Beispiel Isocyanatgruppen

aufweisende Verbindungen. Bei Kontakt mit Wasser werden Polyamine freigesetzt, welche in der oben beschriebenen Weise mit den erwähnten, gegenüber Aminen reaktiven Komponenten reagieren und diese beispielsweise vernetzen.

- 5 Die erfindungsgemässen Polyaldimine eignen sich besonders gut als Härter für den Einsatz in Klebstoffen, Dichtstoffen, Beschichtungen, Schäumen, Anstrichen und Bodenbelägen.

Besonders gut geeignet sind die Polyaldimine für Isocyanatgruppenhaltige Zusammensetzungen, und zwar sowohl in einkomponentigen Systemen
10 als feuchtigkeitsreaktive latente Härter, als auch in zweikomponentigen Systemen als verzögert reagierende Härter, deren vor der Härtungsreaktion zu erfolgende hydrolytische Aktivierung, beispielsweise durch Luftfeuchtigkeit, lange Verarbeitungszeiten (Topfzeiten) ermöglicht.

- Mit Vorteil werden die erfindungsgemässen Polyaldimine vor allem in
15 solchen Anwendungen eingesetzt, die keinerlei Geruchsbelastung durch das Produkt erlauben, weder vor, noch während oder nach dessen Applikation. Selbstverständlich können die erfindungsgemässen Polyaldimine auch überall dort eingesetzt werden, wo der Geruch keine entscheidende Rolle spielt.

20 Beispiele

Alle Prozent-Angaben beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf Gewichts-Prozente.

Verwendete Polyamine:

- 25 alpha, omega-Polyoxypropylendiamin (Jeffamine® D-230, Huntsman):
Totaler Gehalt an primären Aminen $\geq 97\%$; Amin-Gehalt = 8.22 mmol NH_2/g .
1,3-Xylylendiamin (MXDA; Mitsubishi Gas Chemical): Gehalt MXDA \geq
99%; Amin-Gehalt = 14.56 mmol NH_2/g .
1,6-Hexamethyldiamin (HDA): Gehalt HDA $\geq 99.0\%$; Amin-Gehalt =
30 17.21 mmol NH_2/g .
1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD; DuPont): Gehalt MPMD \geq
98.5%; Amin-Gehalt = 17.11 mmol NH_2/g .

Verwendete Polyole:

Acclaim® 4200 N (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit theoretischer OH-Funktionalität 2, mittlerem Molekulargewicht ca. 4000, OH-Zahl ca. 28 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.005 mEq/g.

- 5 Caradol® MD34-02 (Shell): Nichtlineares Polypropylenoxidpolyethylenoxid-Polyol, Ethylenoxid-terminiert, mit theoretischer OH-Funktionalität 3, mittlerem Molekulargewicht ca. 4900, OH-Zahl ca. 35 mg KOH/g, Ungesättigtheitsgrad ca. 0.08 mEq/g.

10 Beschreibung der Prüfmethoden:

Die Infrarotspektren wurden auf einem FT-IR Gerät 1600 von Perkin-Elmer gemessen (horizontale ATR-Messeinheit mit ZnSe-Kristall); die Proben wurden unverdünnt als Filme aufgetragen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

15

Die Viskosität wurde bei 20 °C auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter der Fa. Haake (PK100 / VT-500) gemessen.

- 20 Die Hautbildungszeit (Zeit bis zur Klebefreiheit, „tack-free time“) wurde bestimmt bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit.

Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden bestimmt an während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärteten Filmen nach DIN EN 53504 (Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min).

25

Die Blasenbildung wurde qualitativ beurteilt anhand der Menge der Blasen, die während der Aushärtung (7 Tage bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit) der für die mechanischen Prüfungen verwendeten Filme (Schichtdicke 2 mm) auftraten.

30

Der Geruch der Aldehyde bzw. der Polyaldimine bzw. der Zusammensetzungen wurde beurteilt durch Riechen mit der Nase im Abstand von 10 cm an dem bei Raumtemperatur als Film aufgetragenen Material. Für

Zusammensetzungen wurde dies ein erstes Mal an dem unmittelbar zuvor applizierten Material und ein zweites Mal 7 Tage danach an dem bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärteten Material vorgenommen.

- 5 Die Hydrolyse der Polyaldimine wurde durchgeführt, indem zu jeweils
10 mL Polyaldimin die bezogen auf die Aldimingruppen stöchiometrische
Menge an 0.1N HCl gegeben und kurz eingemischt wurde. Nach einer Stunde
wurde der Geruch des hydrolysierten Polyaldimins beurteilt durch Riechen mit
der Nase im Abstand von 10 cm an dem bei Raumtemperatur als Film
10 aufgetragenen Material.

Herstellung der Polyaldimine

- Für die Herstellung der Polyaldimine PA1 bis PA6 wurden die Aldehyde A1 bis
15 A5 verwendet, deren Herstellung nachfolgend beschrieben ist:

Beispiel 1 (Aldehyd A1)

- In einen Rundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 40.5 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 36.0 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Laurinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren auf 90 °C erwärmt, bis die Rückflussgeschwindigkeit merklich abgenommen hatte. Darauf wurde die Badtemperatur auf 120 °C erhöht und die Mischung bis zur Temperaturkonstanz am Rückfluss gekocht. Dann wurde die Rückflusskühlung ausgeschaltet und die Badtemperatur auf 140 °C erhöht, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach zwei Stunden wurde die Apparatur im Wasserstrahlvakuum während 15 Minuten evakuiert. Es sammelten sich insgesamt rund 35 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Das so erhaltene Produkt, ein dünnflüssiges, hellorange gefärbtes und geruchsfreies Öl, wurde massenspektroskopisch als 2,2-Dimethyl-3-oxopropyl-laurat identifiziert. Ausbeute: 140 g.

IR: 2954, 2923, 2853, 2707 (CHO), 1733 (C=O), 1466, 1418, 1402, 1375, 1248, 1234, 1157, 1112, 1023, 998, 938, 892, 774, 722.

Beispiel 2 (Aldehyd A2)

- 5 Wie für Aldehyd A1 beschrieben wurden 42.8 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 38.0 g Isobutyraldehyd, 150.0 g Stearinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von rund 37 mL Wasser umgesetzt. Das so erhaltene Produkt, eine bei Raumtemperatur feste, hellorange gefärbte und geruchsfreie Masse, wurde massenspektroskopisch als 2,2-Dimethyl-3-oxo-propyl-stearat identifiziert. Ausbeute: 192 g.

10 IR: 2955, 2915, 2849, 2712 (CHO), 1732 (C=O), 1468, 1416, 1378, 1311, 1293, 1273, 1255, 1235, 1215, 1193, 1166, 1104, 1018, 988, 940, 892, 810, 777, 720.

15 Beispiel 3 (Aldehydgemisch A3)

- Wie für Aldehyd A1 beschrieben wurden 60.2 g Formaldehyd (37% in Wasser, methanolfrei), 53.5 g Isobutyraldehyd, 100.0 g Sebacinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von rund 52 mL Wasser umgesetzt. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf 100 °C abgekühlt, mit 19.0 g n-Butanol versetzt, 30 Minuten bei 100 °C gerührt und dann die Badtemperatur wieder auf 140 °C erhöht, worauf sich erneut Wasser abzuscheiden begann. Nach einer Stunde wurde die Apparatur im Wasserstrahlvakuum während 15 Minuten evakuiert. Es sammelten sich insgesamt rund 57 mL (52 mL + 5 mL) Destillat im Abscheider. Das so erhaltene Produkt, ein dickflüssiges, hellorange gefärbtes und geruchsfreies Öl, bestand aus einem Gemisch von Bis-(2,2-dimethyl-3-oxo-propyl)-sebacat, Butyl-(2,2-dimethyl-3-oxo-propyl)-sebacat und Dibutylsebacat (Identifizierung mittels GC-MS). Ausbeute: 168 g.

25 IR: 2933, 2855, 2708 (CHO), 1731 (C=O), 1465, 1369, 1240, 1161, 1099, 1026, 937, 893, 774, 726.

30

Beispiel 4 (Aldehydgemisch A4)

Wie für Aldehyd A1 beschrieben wurden 22.3 g Paraformaldehyd, 53.5 g Isobutyraldehyd, 49.5 g Laurinsäure, 50.0 g Sebacinsäure und 1.0 g 4-

Toluolsulfonsäure unter Abscheidung von knapp 14 mL Wasser umgesetzt. Das so erhaltene Produkt, eine teilkristalline, hellorange gefärbte und geruchsfreie Masse, bestand aus einem Gemisch von 2,2-Dimethyl-3-oxo-propyl-laurat und Bis-(2,2-dimethyl-3-oxo-propyl)-sebacat (Identifizierung mittels GC-MS). Ausbeute: 161 g.

Beispiel 5 (Aldehyd A5)

In einen Rundkolben mit Thermometer und Wasserabscheider (Dean Stark) wurden 51.0 g 3-Hydroxypivalaldehyd (dimere Form), 100.0 g Laurinsäure und 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gestellt. Die Mischung wurde im Ölbad unter kräftigem Rühren auf 140 °C erwärmt, worauf sich Wasser abzuscheiden begann. Nach zwei Stunden wurde die Apparatur im Wasserstrahlvakuum während 15 Minuten evakuiert. Es sammelten sich insgesamt gut 9 mL Destillat im Abscheider. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Das so erhaltene Produkt, ein dünnflüssiges, hellorange gefärbtes und geruchsfreies Öl, wurde massenspektroskopisch als 2,2-Dimethyl-3-oxo-propyl-laurat identifiziert und unterschied sich nicht von Aldehyd A1 aus Beispiel 1. Ausbeute: 141 g.

Beispiel 6 (Polyaldimin PA1)

In einen Rundkolben wurden 140.0 g Aldehyd A1 eingewogen, unter Stickstoffatmosphäre gestellt und der Kolben mittels eines Wasserbades gekühlt. Unter kräftigem Rühren und unter fortgesetzter Kühlung wurden 48.6 g Jeffamine® D-230 so langsam aus einem Eintropftrichter zugegeben, dass die Temperatur der Mischung nicht über 40 °C stieg. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum bei 80 °C vollständig abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt war völlig geruchsfrei und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.17 mmol NH₂/g und eine Viskosität bei 20 °C von 700 mPa·s auf. IR: 2956, 2923, 2853, 1738 (C=O), 1667 (C=N), 1466, 1375, 1344, 1250, 1236, 1155, 1109, 1023, 1006, 932, 873, 722.

Beispiel 7 (Polyaldimin PA2)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 192.0 g Aldehyd A2 mit 57.0 g Jeffamine® D-230 umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei
5 Raumtemperatur festes Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 1.93 mmol NH₂/g aufwies.
IR: 2956, 2919, 2851, 1739 (C=O), 1667 (C=N), 1467, 1396, 1375, 1247, 1157, 1111, 1021, 1003, 932, 873, 721.

10 Beispiel 8 (Polyaldimin PA3)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 168.0 g Aldehydgemisch A3 mit 72.0 g Jeffamine® D-230 umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei
15 Raumtemperatur flüssiges Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.49 mmol NH₂/g und eine Viskosität bei 20 °C von 6700 mPa·s aufwies.
IR: 2964, 2928, 2855, 1734 (C=O), 1667 (C=N), 1458, 1374, 1243, 1160, 1106, 1020, 934, 874, 726.

20 Beispiel 9 (Polyaldimin PA4)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 140.0 g Aldehyd A1 mit 26.0 g MXDA umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei Raumtemperatur zuerst flüssiges,
25 dann langsam zum Teil kristallisierendes Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.33 mmol NH₂/g aufwies.
IR: 2954, 2922, 2853, 1737 (C=O), 1668 (C=N), 1608, 1466, 1395, 1374, 1367, 1302, 1249, 1232, 1158, 1113, 1020, 1006, 920, 781, 744, 722, 701.

30 Beispiel 10 (Polyaldimin PA5)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 161.0 g Aldehydgemisch A4 mit 33.0 g MPMD umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei Raumtemperatur

flüssiges Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.05 mmol NH_2/g und eine Viskosität bei 20 °C von 13'000 mPa·s aufwies.

5 Beispiel 11 (Polyaldimin PA6)

Wie für Polyaldimin PA1 beschrieben wurden 141.0 g Aldehyd A5 mit 23.2 g HDA umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein bei Raumtemperatur zuerst flüssiges, dann langsam zum Teil kristallisierendes Reaktionsprodukt, das völlig geruchsfrei war und einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 2.50 mmol NH₂/g aufwies.

IR: 2954, 2923, 2853, 1737 (C=O), 1669 (C=N), 1466, 1395, 1374, 1248, 1230, 1157, 1112, 1020, 1004, 933, 722.

15 Beispiel 12 (Polyaldimin PA7) (Vergleich)

In einem Rundkolben wurden 100.0 g Jeffamine® D-230 vorgelegt. Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter 75.0 g Isobutyraldehyd zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt hatte einen starken Aldehyd-Geruch und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 5.66 mmol NH_2/g auf.

Beispiel 13 (Polyaldimin PA8) (Vergleich)

In einem Rundkolben wurden 62.0 g Jeffamine® D-230 vorgelegt.
25 Unter guter Kühlung und kräftigem Rühren wurden aus einem Eintropftrichter
89.5 g 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal zugegeben. Nach 10 Minuten
Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das so erhaltene, bei
Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt hatte einen starken Aldehyd-
Geruch und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 3.58
30 mmol NH₂/g auf.

Beispiel 14 (Polyaldimin PA9) (Vergleich)

Wie für Polyaldimin PA9 beschrieben wurden 45.0 g MXDA mit 115.0 g 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal umgesetzt. Das so erhaltene, bei Raumtemperatur flüssige Reaktionsprodukt hatte einen starken Aldehyd-
 5 Geruch und wies einen Aldimin-Gehalt, bestimmt als Amin-Gehalt, von 4.43 mmol NH₂/g auf.

Resultate: Eigenschaften der Polyaldimine

In Tabelle 1 wird dargestellt, wie stark ein allfälliger Geruch der
 10 beschriebenen Polyaldimine wahrnehmbar ist, einerseits beim Riechen am hergestellten Produkt („Geruch nach Herstellung“) und andererseits bei der Hydrolyse, also bei der Freisetzung des jeweiligen Aldehyds („Geruch nach Hydrolyse“).

Tabelle 1: Geruch der Polyaldimine.

Poly-aldimin	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7 Ref.*	PA8 Ref.*	PA9 Ref.*
Geruch nach Herstellung	kein	kein	kein	kein	kein	kein	sehr stark	stark	stark
Geruch nach Hydrolyse	kein	kein	kein	kein	kein	kein	sehr stark	stark	stark

*Ref. = Vergleich

15

Die erfindungsgemässen Polyaldimine PA1 bis PA6 weisen keinen Geruch auf, weder vor noch nach der Hydrolyse. Die als Vergleich angeführten Polyaldimine PA7 bis PA9 riechen hingegen alle stark bis sehr stark, sowohl PA7, welcher Isobutyraldehyd freisetzt, als auch PA8 und PA9, welche beide
 20 nach US 4,469,831 hergestellt wurden und 2,2-Dimethyl-3-isobutyroxy-propanal freisetzen.

Beispiele für Verwendung der Polyaldimine

Als Beispiele für eine mögliche Verwendung der erfindungsgemässen Polyaldimine seien im Folgenden die Verwendung in Isocyanatgruppen enthaltenden Zusammensetzungen aufgeführt.

- 5 Für die Herstellung der Zusammensetzungen Z1 bis Z10 wurden die Polyurethanprepolymere PP1 und PP2 eingesetzt, deren Herstellung nachfolgend beschrieben ist:

Polyurethanprepolymer PP1

- 10 259 g Polyol Acclaim® 4200 N, 517 g Polyol Caradol® MD34-02, 124 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) und 100 g Dilsodecylphthalat wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von
15 2.30%, bezogen auf das Polyurethanprepolymer, und eine Viskosität bei 20 °C von 56 Pa·s.

Polyurethanprepolymer PP2

- 20 845 g Polyol Acclaim® 4200 N und 115 g 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 1.96% und eine Viskosität bei 20 °C von 37 Pa·s.

25 Beispiel 15 (PUR-Zusammensetzungen Z1 bis Z6)

- Die in der Tabelle 2 aufgeführten Polyurethanprepolymere und Polyaldimine wurden im angegebenen NH_2/NCO -Verhältnis (d.h. Äquivalente Aldiminingruppen pro Äquivalente Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers) homogen vermischt. Die Mischung wurde jeweils mit Benzoesäure (200
30 mg/100 g Polyurethanprepolymer) versetzt, erneut homogen gemischt und sofort in luftdichte Tuben abgefüllt und diese während 15 Stunden bei 60 °C gelagert. Dann wurde jeweils ein Teil der Mischung in ein mit PTFE beschichtetes Blech gegossen (Filmdicke ca. 2 mm), während 7 Tagen bei 23

- °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärtet und anschliessend die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films gemessen. Mit dem verbleibenden Tubeninhalt wurde die Lagerstabilität bestimmt durch Messung der Viskosität vor und nach Lagerung während 7 Tagen bei 60 °C. Die
- 5 Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Polyurethanzusammensetzungen mit den erfindungsgemässen Polyaldiminen.

PUR-Zusammensetzung	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Polyurethanprepolymer	PP1	PP1	PP1	PP2	PP2	PP1
Polyaldimin	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6
NH ₂ /NCO-Verhältnis	0.5/1	0.5/1	0.5/1	0.7/1	0.7/1	0.5/1
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	50	66	70	32	36	48
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	59	79	81	37	43	57
Hautbildungszeit (Min.)	35	38	45	40	50	35
Blasenbildung	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Zugfestigkeit (MPa)	1.3	1.2	1.1	9.1	3.0*	1.4
Bruchdehnung (%)	150	160	130	1300	>1300	150
Geruch bei Applikation	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner
Geruch nach 7 Tagen	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner

*Wert bei max. Dehnung (1300%)

- Die Ergebnisse der Tabelle 2 zeigen, dass die Zusammensetzungen Z1 bis Z6, welche die erfindungsgemässen Polyaldimine PA1 bis PA6
- 10 enthalten, alle lagerstabil sind, eine gute Reaktivität (Hautbildungszeit) aufweisen und blasenfrei aushärten. Sie verfügen im ausgehärteten Zustand über gute mechanische Eigenschaften und geben dabei weder bei der Applikation noch später einen störenden Geruch ab.

Beispiel 16 (PUR-Zusammensetzungen Z7 bis Z10) (Vergleich)

Das Beispiel 16 (Vergleich) wurde analog zum Beispiel 15 durchgeführt, wobei jedoch die nach dem Stand der Technik hergestellten Polyaldimine PA7 bis PA9 eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Polyurethanzusammensetzungen, hergestellt nach dem Stand der Technik.

PUR-Zusammensetzung	Z7 Vergleich	Z8 Vergleich	Z9 Vergleich	Z10 Vergleich
Polyurethanprepolymer	PP1	PP1	PP2	PP1
Polyaldimin	PA7	PA8	PA9	—
NH ₂ /NCO-Verhältnis	0.5/1.0	0.5/1.0	0.7/1.0	—
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	— (geliert)	48	34	56
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	— (geliert)	58	38	61
Hautbildungszeit (Min.)	25	29	40	>600
Blasenbildung	keine	keine	keine	sehr stark
Zugfestigkeit (MPa)	n.m.	1.2	7.5	n.m.
Bruchdehnung (%)	n.m.	150	1300	n.m.
Geruch bei Applikation	sehr stark	stark	stark	keiner
Geruch nach 7 Tagen	schwach	stark	stark	keiner

(n.m. = nicht messbar)

Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen, dass die Polyurethan-
zusammensetzung Z7, welche das Polyaldimin PA7 enthält, nicht lagerstabil
10 ist. Die Mischung war schon vor der ersten Viskositätsmessung geliert. Zudem
weist Z7 bei der Applikation einen sehr starken Geruch auf.

Die nach US 4,469,831 formulierten Polyurethanzusammensetzungen Z8 und Z9 weisen zwar eine gute Lagerstabilität und Reaktivität auf und verfügen im ausgehärteten Zustand über gute mechanische Eigenschaften; der bei der

Hydrolyse freigesetzte Aldehyd verursacht jedoch einen starken, lange anhaltenden Geruch, welcher für viele Anwendungen nicht akzeptabel ist.

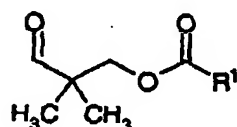
Die keinen latenten Härter enthaltende Polyurethanzusammensetzung Zi0 ist zwar geruchsfrei und auch lagerstabil; die Reaktivität ist jedoch gering (sehr
5 lange Hautbildungszeit), und bei der Aushärtung bilden sich viele Blasen, so dass die effektiven mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnten.

Patentansprüche

1. Polyaldimin, welches erhältlich ist aus
mindestens einem Polyamin A mit aliphatischen primären
Aminogruppen

und

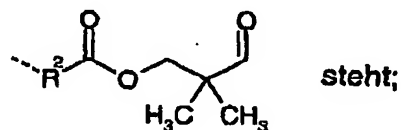
mindestens einem Aldehyd B der Formel



wobei R¹ entweder

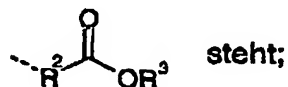
für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 11 bis 30 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 11 bis 30 C-Atomen steht;

oder für



steht;

oder für



steht;

wobei R² für eine lineare oder verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 16 C-Atomen, gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom,

insbesondere mit mindestens einem Ether-Sauerstoff, oder für eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare oder verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 C-Atomen steht, und

R^3 für eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen steht.

2. Polyaldimin gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexamethyldiamin, MPMD, DAMP, IPDA, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3-Xylyldiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, insbesondere Jeffamine[®] EDR-148, Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400 und Jeffamine[®] T-403, sowie Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Polyamine.
3. Polyaldimin gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der für die Herstellung des Polyaldimins verwendete Aldehyd **B** durch eine Veresterungsreaktion von 3-Hydroxypivalaldehyd mit einer Carbonsäure erhältlich ist, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei 3-Hydroxypivalaldehyd gegebenenfalls in situ aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd, und Isobutyraldehyd hergestellt wird.
4. Polyaldimin gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Herstellung des Aldehyds **B** verwendete Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.

5. Polyaldimin gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Polyaldimins der Aldehyd **B** stöchiometrisch oder im stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf die primären Aminogruppen des Polyamins **A** eingesetzt wird.

5

6. Verfahren zur Herstellung eines Polyaldimins gemäss einem der Ansprüche 1 – 5, umfassend eine Umsetzung eines Aldehyds **B** mit einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen.

- 10 7. Verfahren zur Herstellung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 6, umfassend zusätzlich einen Schritt der Herstellung eines Aldehyds **B** aus einer Carbonsäure und 3-Hydroxypivalaldehyd und Isobutyraldehyd, insbesondere ohne Verwendung eines Lösemittels, wobei 3-Hydroxypivalaldehyd gegebenenfalls in situ aus Formaldehyd, beziehungsweise Paraformaldehyd, hergestellt wird.

15

8. Verfahren zur Herstellung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Polyaldimins und/oder des Aldehyds keine Lösemittel eingesetzt werden.

20

9. Verwendung eines Polyaldimins gemäss einem der Ansprüche 1 – 5 in Zusammensetzungen, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthalten.

- 25 10. Verwendung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Aminen reaktiven Komponenten Isocyanatgruppen sind.

- 30 11. Verwendung eines Polyaldimins gemäss Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eingesetzt wird als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.

12. Hydrolyseverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyaldimin gemäss einem der Ansprüche 1 – 5 mit Wasser in gasförmigem Aggregatzustand, insbesondere in Form von Luftfeuchtigkeit, in Kontakt gebracht wird, wobei Aldehyd **B** freigesetzt wird.

5

13. Hydrolyseverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyaldimin gemäss einem der Ansprüche 1 – 5 mit Wasser in Form einer wasserhaltigen Komponente oder einer Wasser freisetzenden Komponente in Kontakt gebracht wird, wobei Aldehyd **B** freigesetzt wird.

10

14. Hydrolyseverfahren gemäss Anspruch 12 oder 13, wobei das Polyaldimin in einer Zusammensetzung vorliegt, welche gegenüber Aminen reaktive Komponenten enthält.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyaldimine, welche erhältlich sind aus mindestens einem Polyamin **A** mit aliphatischen primären Aminogruppen und mindestens einem Aldehyd **B**. Diese Polyaldimine, wie auch die bei ihrer
5 Hydrolyse entstehenden Aldehyde **B**, sind geruchsfrei. Weiterhin offenbart sind Verfahren zur Herstellung dieser Polyaldimine und Aldehyde **B**, sowie Verfahren zur Hydrolyse der Polyaldimine.

Schliesslich wird die Verwendung dieser Polyaldimine in Zusammensetzungen als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag
10 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Polyaldimine zeichnen sich dadurch aus, dass sie geruchsfrei sind, bei Kontakt mit Wasser rasch hydrolysieren, während und nach ihrer Hydrolyse keinen wahrnehmbaren Geruch verursachen, sowie in Zusammensetzungen, welche gegenüber Aminen
15 reaktive Komponenten enthalten, unter Ausschluss von Wasser lagerstabil sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.